

22 DEC. 2004



REC'D 04 MAR 2005

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE
PRIORITÉ**

**PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE
17.1. a) OU b)**

**INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE**

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Jean LEHU BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: B 14465 SL XD 121	

1 NATURE DE LA DEMANDE

Demande de brevet

2 TITRE DE L'INVENTION

MOUSSES POLYMERES A CELLULES OUVERTES DE TRES FAIBLE
DIAMETRE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE

Pays ou organisation Date N°

4-1 DEMANDEUR

Nom
Rue
Code postal et ville
Pays
Nationalité
Forme juridique

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
31-33, rue de la Fédération
75752 PARIS 15ème
France
France
Etablissement Public de Caractère Scientifique, technique et Ind

5A MANDATAIRE

Nom
Prénom
Qualité
Cabinet ou Société
Rue
Code postal et ville
N° de téléphone
N° de télécopie
Courrier électronique

LEHU
Jean
Liste spéciale: 422-5 S/002, Pouvoir général: 7068
BREVATOME
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 PARIS
01 53 83 94 00
01 45 63 83 33
brevets.patents@brevaalex.com

6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS

Texte du brevet
Dessins
Pouvoir général

Fichier électronique	Pages	Détails
textebrevet.pdf	22	D 16, R 5, AB 1
dessins.pdf	6	page 6, figures 9

7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		024		
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES				
	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	12.00	180.00
Total à acquitter	EURO			500.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	19 décembre 2003	Dépôt en ligne: X Dépôt sur support CD:
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0351136	
Vos références pour ce dossier	B 14465 SL XD 121	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

MOUSSES POLYMERES A CELLULES OUVERTES DE TRES FAIBLE DIAMETRE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	Requetefr.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
dessins.pdf	indication-bio-deposit.xml	

EFFECTUE PAR

Effectué par:	J. Lehu
Date et heure de réception électronique:	19 décembre 2003 15:04:40
Empreinte officielle du dépôt	D2:9C:1B:A2:50:AC:D4:1A:A0:8B:82:C9:DC:94:28:5E:43:A5:4D:C0

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 26 bis, rue du Saint Petersbourg
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08
LA PROPRIÉTÉ Téléphone : 01 53 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

MOUSSES POLYMERES A CELLULES OUVERTES DE TRES FAIBLE
DIAMETRE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à des mousses polymères à cellules ouvertes de très faible diamètre, ainsi qu'à leur procédé de fabrication.

Les mousses selon l'invention sont des mousses « polyHIPE » - c'est-à-dire des mousses obtenues par polymérisation d'une émulsion à phase interne hautement concentrée - et ont pour caractéristique de présenter, non seulement des cellules ouvertes de très faible diamètre, mais également une basse densité et un très haut degré de pureté.

Elles sont donc particulièrement utiles pour la réalisation d'expériences dans le domaine de la physique des plasmas, et notamment comme cibles pour l'étude des phénomènes de fusion par confinement inertiel, mais également en tant que matériaux destinés à absorber une énergie (isolation thermique, phonique, mécanique, ...) ou des liquides, matériaux de filtration et de séparation de substances, supports d'imprégnation et/ou de libération contrôlée de substances (support de catalyseurs, support de principes actifs médicamenteux, ...) ou encore en tant que matériaux de remplissage de structures dont on souhaite alléger le poids.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Les mousses « polyHIPE » (**P**olymerised **H**igh
Internal **P**hase **E**mulsion) sont des mousses polymères qui
5 sont obtenues par polymérisation d'une émulsion
composée, d'une part, d'une phase organique,
dispersante, qui contient des monomères polymérisables
et un agent tensio-actif en solution dans un solvant,
et, d'autre part, d'une phase aqueuse, dispersée, qui
10 représente au moins 74% du volume total de l'émulsion
et qui renferme un initiateur de polymérisation desdits
monomères.

Après élimination de l'eau présente dans le
produit résultant de cette polymérisation, on obtient
15 des mousses à cellules ouvertes qui correspondent à
l'empreinte des bulles d'eau s'étant formées dans
l'émulsion au cours de sa préparation et qui sont
interconnectées par des ouvertures de plus petite
taille qu'elles, communément désignées sous le terme de
20 pores.

Ces mousses présentent un rapport volume
vide/volume plein élevé et, donc, une basse densité,
ainsi qu'une structure cellulaire isotropique,
sphérique et régulière les rend très différentes des
25 mousses polymères classiquement obtenues par soufflage
ou extrusion qui se caractérisent par une structure
cellulaire anisotropique, orientée et irrégulière.

Compte tenu de leurs caractéristiques, les
mousses polyHIPE sont l'objet d'un intérêt croissant et
30 leur utilisation a été proposée dans de nombreux
domaines dont notamment la fabrication d'articles

absorbants jetables (US-A-5,331,015 [1]), d'articles isolants (US-A-5,770,634 [2]) et de membranes et de dispositifs de filtration (WO-A-97/37745 [3]).

5 Afin d'élargir encore leur potentiel d'applications, les Inventeurs se sont fixés pour but de fournir des mousses polyHIPE qui présentent des cellules d'un diamètre le plus faible possible tout en conservant une basse densité.

10 Ils se sont, de plus, fixés pour but de fournir des mousses polyHIPE qui aient, outre les propriétés précitées, celles de présenter un très haut degré de pureté et d'être réalisables par un procédé simple à mettre en oeuvre et économiquement compatible avec une fabrication à une échelle industrielle.

15

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ces buts, et d'autres encore, sont atteints par la présente invention qui propose une mousse polyHIPE formée d'un polymère réticulé exclusivement
20 hydrocarboné, à base de monomères styréniques, et qui présente une densité de 40 à 260 mg/cm³ ainsi que des cellules d'un diamètre moyen inférieur ou égal à 10 microns.

25 Selon une première disposition avantageuse de l'invention, le polymère est un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

Ce copolymère peut notamment être obtenu à partir de monomères de styrène et de divinylbenzène commercialement disponibles, auquel cas le divinyl-
30 benzène est constitué d'un mélange des trois formes

isomériques ortho, méta et para avec une prédominance de la forme méta.

Avantageusement, dans ce copolymère, le rapport massique du styrène au divinylbenzène est
5 compris entre 5 et 1, et est, de préférence, égal à 4 ou sensiblement égal à 4.

Conformément à l'invention, la mousse présente, préférentiellement, des cellules d'un diamètre moyen compris entre 1 et 5 microns.

10 Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, la mousse présente un taux massique d'impuretés inférieur à 3%, voire à 2%, c'est-à-dire que les éléments présents dans cette mousse autres que le carbone et l'hydrogène constitutifs du polymère,
15 représentent moins de 3%, voire moins de 2%, en masse de la masse de ladite mousse.

Une mousse conforme à l'invention peut notamment être obtenue en introduisant, dans un procédé conventionnel de polymérisation en émulsion à phase
20 interne hautement concentrée, une étape additionnelle qui consiste à soumettre l'émulsion à un cisaillement pour réduire le diamètre des bulles d'eau qu'elle renferme, avant de procéder à la polymérisation.

Aussi, l'invention a-t-elle également pour
25 objet un procédé de fabrication d'une mousse polyHIPE telle que précédemment définie, qui comprend les étapes suivantes :

a) réaliser une émulsion entre une phase organique comprenant des monomères styréniques
30 exclusivement hydrocarbonés et un agent tensio-actif, et une phase aqueuse comprenant un électrolyte et un

initiateur de polymérisation, le volume de la phase aqueuse représentant au moins 74% du volume total des deux phases ;

5 b) soumettre l'émulsion à un cisaillement pour réduire le diamètre des bulles d'eau qu'elle renferme ;

c) polymériser lesdits monomères jusqu'à l'obtention d'une mousse solide ; et

10 d) laver la mousse ainsi obtenue et la sécher.

Selon une disposition avantageuse de ce procédé, les monomères styreniques présents dans la phase organique sont des monomères de styrène et de divinylbenzène, dans un rapport massique compris entre 15 5 et 1, qui représentent, de préférence, de 50 à 80% en poids du poids de la phase organique.

Selon une autre disposition avantageuse de ce procédé, l'agent tensio-actif présent dans la phase organique est du monooléate de diglycéryle, de balance 20 hydrophile/lipophile de 5,5, les Inventeurs ayant, en effet, constaté que l'utilisation de cet agent tensio-actif permet de réduire encore le diamètre des bulles d'eau présentes dans l'émulsion et, partant, le diamètre des cellules des mousses obtenues.

25 Toutefois, d'autres agents tensio-actifs peuvent également être utilisés comme, par exemple, le monooléate de sorbitan ou le monostéarate de diglycéryle.

30 Dans tous les cas, l'agent tensio-actif représente, de préférence, de 13 à 20% en masse de la masse de cette phase organique.

L'électrolyte présent dans la phase aqueuse, dont le rôle est de stabiliser l'émulsion en modifiant les propriétés de l'agent tensio-actif, est avantageusement du sulfate d'aluminium et représente, de préférence, de 0,05 à 2% en masse de la masse de cette phase aqueuse. Toutefois, cet électrolyte peut aussi être choisi parmi différents autres sels, par exemple d'aluminium, de cuivre ou de sodium.

L'initiateur de polymérisation est, lui, avantageusement du persulfate de sodium et représente préférentiellement de 0,1 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

Par ailleurs, on préfère utiliser, dans la phase aqueuse, de l'eau ultrapure, notamment une eau de résistivité proche ou égale à 18,2 mégaoHms (M Ω), obtenue, par exemple, par nanofiltration, ultrafiltration, échange ionique ou par distillation, le niveau de pureté de l'eau utilisée ayant, en effet, une influence, sur la pureté de la mousse obtenue.

Conformément à l'invention, l'émulsion entre la phase organique et la phase aqueuse est réalisée, par exemple dans un réacteur muni d'un arbre d'agitation, en ajoutant, progressivement et sous agitation modérée, la phase aqueuse à la phase organique déjà présente dans le réacteur, puis en soumettant l'ensemble à une agitation plus vive, correspondant par exemple à une vitesse de rotation de l'arbre de 300 tours/min, jusqu'à obtention d'une émulsion stable. Une émulsion stable est généralement obtenue en maintenant l'agitation pendant 60 à 90 minutes.

L'émulsion ainsi obtenue est ensuite soumise à un cisaillement pour réduire le diamètre des bulles d'eau qu'elle renferme. Ceci peut notamment être réalisé en injectant l'émulsion dans un récipient, 5 avantageusement un moule de forme et de dimensions correspondant à celles de la mousse que l'on souhaite fabriquer, au moyen d'une seringue reliée à un pulseur apte à délivrer une pression supérieure à la pression atmosphérique. Cette seringue est avantageusement 10 munie, à son extrémité inférieure, d'un robinet pour son remplissage par l'émulsion, puis d'une aiguille, par exemple métallique, pour l'injection de ladite émulsion. On utilise, de préférence, une aiguille présentant un diamètre interne de 150 μm à 1 mm.

15 La polymérisation des monomères est alors réalisée, de préférence, à chaud, c'est-à-dire à une température de l'ordre de 30 à 70°C, par exemple dans une étuve. Elle peut être conduite après avoir placé l'émulsion dans un récipient hermétiquement fermé afin 20 d'éviter une éventuelle contamination de cette émulsion au cours de la polymérisation. Le temps nécessaire pour que la polymérisation de l'émulsion conduise à une mousse solide est généralement de l'ordre de 12 à 48 heures.

25 Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, le lavage de la mousse comprend une ou plusieurs opérations de trempage de cette mousse dans de l'eau, de préférence, ultrapure, suivies d'une ou plusieurs opérations de trempage dans un alcool, elles- 30 mêmes suivies d'une ou plusieurs opérations

d'extraction par un alcool, par exemple dans un extracteur Soxhlet.

L'alcool utilisé au cours de ces opérations est, de préférence, l'éthanol.

5 Conformément à l'invention, le séchage de la mousse est, de préférence, réalisé dans une étuve, à une température de l'ordre de 60°C, par exemple pendant une douzaine d'heures.

10 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, qui est donnée bien entendu à titre illustratif et non-limitatif, et en référence aux dessins annexés.

15 **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

La figure 1 représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage sur un échantillon d'un premier exemple de mousse conforme à l'invention, la partie A correspondant à un
20 grossissement de X28, la partie B à un grossissement de X127 et la partie C à un grossissement de X1960.

La figure 2 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des cellules d'un échantillon du premier exemple de mousse illustré sur
25 la figure 1 en fonction du diamètre (D) de ces cellules, exprimé en microns.

La figure 3 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des pores d'un échantillon du premier exemple de mousse illustré sur
30 la figure 1 en fonction du diamètre (D) de ces pores, exprimé en microns.

La figure 4 représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage sur un échantillon d'un deuxième exemple de mousse conforme à l'invention, la partie A correspondant à un grossissement de X32,3, la partie B à un grossissement de X126 et la partie C à un grossissement de X1990.

La figure 5 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des cellules d'un échantillon du deuxième exemple de mousse illustré sur la figure 4 en fonction du diamètre (D) de ces cellules, exprimé en microns.

La figure 6 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des pores d'un échantillon du deuxième exemple de mousse illustré sur la figure 4 en fonction du diamètre (D) de ces pores, exprimé en microns.

La figure 7 représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage sur un échantillon d'un troisième exemple de mousse conforme à l'invention, la partie A correspondant à un grossissement de X30,9, la partie B à un grossissement de X129 et la partie C à un grossissement de X1940.

La figure 8 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des cellules d'un échantillon du troisième exemple de mousse illustré sur la figure 7 en fonction du diamètre (D) de ces cellules, exprimé en microns.

La figure 9 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des pores d'un échantillon du troisième exemple de mousse illustré sur

la figure 7 en fonction du diamètre (D) de ces pores, exprimé en microns.

EXPOSÉ DETAILLE DE MODES DE REALISATION PARTICULIERS

5

Exemple 1 :

On réalise un lot d'échantillons d'un premier exemple de mousse polymère conforme à l'invention en suivant le protocole opératoire ci-après.

10

Dans un premier temps, on prépare une phase organique comprenant 12,9 g de styrène (Société Aldrich), 3,2 g de divinylbenzène (Société Aldrich) et 4 g de monooléate de diglycéryle (DCMO-CV de la société NIKKOL).

15

On introduit cette phase organique dans la cuve d'un réacteur de chimie en verre à double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur, en l'espèce de l'eau maintenue à 20°C par un bain thermostaté. Le réacteur est refermé par un couvercle étanche percé de 4 rodages dont un rodage central permet le passage d'un arbre d'agitation et deux rodages latéraux servent à connecter le réacteur respectivement à l'extrémité d'une ampoule de coulée isobare et à une pompe à vide.

20

25

On prépare parallèlement une phase aqueuse comprenant 0,2 g de sulfate d'aluminium (société Aldrich) et 0,6 g de persulfate de sodium (société Aldrich) dans 299,2 ml d'eau ultrapure, de résistivité égale à 18,2 M Ω .

30

Cette phase aqueuse est introduite dans la cuve du réacteur par l'intermédiaire de l'ampoule de

coulée isobare et la vitesse de rotation de l'arbre d'agitation est portée à 300 tours/min en 30 secondes. Cette agitation est maintenue pendant 70 minutes, puis le réacteur est placé sous vide partiel (109 mbars) à l'aide de la pompe à vide. L'agitation est encore poursuivie pendant 5 minutes, puis stoppée et le vide est cassé après 4 minutes de repos.

L'émulsion ainsi formée dans le réacteur est chargée dans une seringue, d'une contenance de 300 ml, qui est obturée à son extrémité inférieure par un robinet et qui est reliée à un pulseur TECHCO, modèle TDS-983D, apte à délivrer une pression pouvant atteindre 7 bars. Ce chargement une fois effectué, le robinet de la seringue est remplacé par une aiguille métallique, de diamètre interne de $410\ \mu\text{m}$, et l'émulsion est injectée dans une série de tubes en verre sous une pression de 4 bars.

Les tubes sont ensuite introduits dans des sacs plastiques contenant $1\ \text{cm}^3$ d'eau ultrapure. Les sacs sont fermés par soudure et placés dans une étuve à 60°C pendant 17 heures au terme desquelles les tubes sont retirés de l'étuve et laissés à refroidir jusqu'à ce que leur température soit égale à la température ambiante.

Les échantillons de mousse contenus dans les tubes en verre en sont extraits manuellement puis placés dans un bécher rempli d'eau ultrapure. Quatre jours plus tard, les échantillons sont placés dans un autre bécher rempli d'éthanol. Ils y séjournent pendant 2 jours, puis ils sont placés dans un extracteur Soxhlet dont on remplit le ballon d'éthanol. le

chauffe-ballon est porté à 92°C. L'évaporation, puis la condensation de l'éthanol assurent une circulation de ce solvant dans les échantillons de mousse pendant 24 heures. L'éthanol du ballon est renouvelé une fois et
5 le processus d'extraction est relancé pour 24 heures.

Au terme de cette opération, les échantillons de mousse sont séchés dans une étuve à 60°C pendant 12 heures.

Les échantillons de mousse ainsi réalisés se
10 caractérisent par :

- * une densité moyenne de $48,6 \text{ mg/cm}^3 \pm 0,1 \text{ mg/cm}^3$,

- * une structure très homogène, comme le montre la figure 1 qui représente trois photographies
15 prises au microscope électronique à balayage, respectivement à un grossissement de X28 (partie A), X127 (partie B) et X1960 (partie C), sur un échantillon de mousse,

- * un diamètre moyen de cellules de $2,64 \text{ } \mu\text{m} \pm 0,46 \text{ } \mu\text{m}$,

- * un diamètre moyen de pores de $0,58 \text{ } \mu\text{m} \pm 0,31 \text{ } \mu\text{m}$, et

- * un taux massique d'impuretés (éléments autres que le carbone et l'hydrogène) égal à 1,26%
25 (pourcentages massiques : O = 1,12 ; Na = 0,0752 ; Al = 0,064).

La densité a été déterminée en soumettant 25 deux échantillons pris au hasard, d'une part, à une mesure dimensionnelle au moyen d'un pied à coulisse
30 numérique (incertitude de mesure : $\pm 10 \text{ } \mu\text{m}$), et,

d'autre part, à une pesée (incertitude de mesure : $\pm 10 \mu\text{g}$).

Les diamètres moyens des cellules et des pores ont, eux, été déterminés sur respectivement 57
5 cellules et 422 pores au moyen d'un logiciel d'analyse d'images à partir d'images obtenues par microscopie électronique à balayage.

La figure 2 illustre, sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces cellules en
10 fonction de leur diamètre (D), exprimé en μm , tandis que la figure 3 illustre, également sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces pores en fonction de leur diamètre (D), exprimé en μm .

15 Exemple 2 :

On réalise un lot d'échantillons d'un deuxième exemple de mousse polymère conforme à l'invention en suivant un protocole opératoire identique à celui décrit dans l'exemple 1, mais en
20 utilisant une phase organique comprenant 42 g de styrène, 10,5 g de divinylbenzène et 7,9 g de monooléate de diglycéryle, et une phase aqueuse comprenant 0,2 g de sulfate d'aluminium et 0,5 g de persulfate de sodium dans 293 ml d'eau ultrapure.

25 On obtient ainsi des échantillons qui, soumis à des analyses analogues à celles décrites dans l'exemple 1, se caractérisent par

* une densité moyenne de $159,0 \text{ mg/cm}^3 \pm 0,1 \text{ mg/cm}^3$,

30 * une structure très homogène, comme le montre la figure 4 qui représente trois photographies

prises au microscope électronique à balayage, respectivement à un grossissement de X32,3 (partie A), X126 (partie B) et X1990 (partie C), sur un échantillon de mousse,

5 * un diamètre moyen de cellules de $2,97 \mu\text{m} \pm 0,63 \mu\text{m}$ (déterminé sur 57 cellules),

 * un diamètre moyen de pores de $0,75 \mu\text{m} \pm 0,31 \mu\text{m}$ (déterminé sur 151 pores), et

 * un taux massique d'impuretés (éléments
10 autres que le carbone et l'hydrogène) égal à 1,16% (pourcentages massiques : O = 1,09 ; S = 0,029, Na = 0,0287 ; Al = 0,0189).

 La figure 5 illustre, sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces cellules en
15 fonction de leur diamètre (D), exprimé en μm , tandis que la figure 6 illustre, également sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces pores en fonction de leur diamètre (D) exprimé en μm .

20 Exemple 3 :

 On réalise un lot d'échantillons d'un troisième exemple de mousse polymère conforme à l'invention en suivant un protocole opératoire identique à celui décrit dans l'exemple 1, mais en
25 utilisant une phase organique comprenant 70 g de styrène, 17,5 g de divinylbenzène et 13,1 g de monooléate de diglycéryle, et une phase aqueuse comprenant 0,18 g de sulfate d'aluminium et 0,467 g de persulfate de sodium dans 254 ml d'eau ultrapure.

On obtient ainsi des échantillons qui, soumis à des analyses analogues à celles décrites dans l'exemple 1, se caractérisent par :

* une densité moyenne de $256,8 \text{ mg/cm}^3 \pm 0,1 \text{ mg/cm}^3$,

* une structure très homogène, comme le montre la figure 7 qui représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage, respectivement à un grossissement de X30,9 (partie A), X129 (partie B) et X1940 (partie C), sur un échantillon de mousse,

* un diamètre moyen de cellules de $2,93 \text{ } \mu\text{m} \pm 0,74 \text{ } \mu\text{m}$ (déterminé sur 41 cellules),

* un diamètre moyen de pores de $0,70 \text{ } \mu\text{m} \pm 0,26 \text{ } \mu\text{m}$ (déterminé sur 106 pores), et

* un taux massique d'impuretés (éléments autres que le carbone et l'hydrogène) égal à 1,29% (pourcentages massiques : O = 1,24 ; S = 0,037, Na = 0,0074 ; Al = 0,0077).

La figure 8 illustre, sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces cellules en fonction de leur diamètre (D), exprimé en μm , tandis que la figure 9 illustre, également sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces pores en fonction de leur diamètre (D), exprimé en μm .

BIBLIOGRAPHIE

[1] US-A-5,331,015

5 [2] US-A-5,770,634

[3] WO-A-97/37745

REVENDEICATIONS

1. Mousse polymère obtenue par polymérisation en émulsion à phase interne hautement concentrée, qui est formée d'un polymère réticulé exclusivement hydrocarboné, à base de monomères styréniques, et qui présente une densité de 40 mg/cm³ à 260 mg/cm³ ainsi que des cellules d'un diamètre moyen inférieur ou égal à 10 microns.

10

2. Mousse polymère selon la revendication 1, dans laquelle le polymère est un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

15

3. Mousse polymère selon la revendication 2 ou la revendication 3, dans laquelle le rapport massique du styrène au divinylbenzène est compris entre 5 et 1.

20

4. Mousse polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui présente un diamètre moyen de cellules compris entre 1 et 5 microns.

25

5. Mousse polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les éléments autres que le carbone et l'hydrogène constitutifs du polymère représentent moins de 3% en masse de la masse de la mousse.

6. Procédé de fabrication d'une mousse polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, qui comprend les étapes suivantes :

5 a) réaliser une émulsion entre une phase organique comprenant des monomères styréniques exclusivement hydrocarbonés et un agent tensio-actif, et une phase aqueuse comprenant un électrolyte et un initiateur de polymérisation, le volume de la phase aqueuse représentant au moins 74% du volume total des
10 deux phases ;

b) soumettre l'émulsion à un cisaillement pour réduire le diamètre des bulles d'eau qu'elle renferme ;

c) polymériser lesdits monomères jusqu'à
15 l'obtention d'une mousse solide ;

d) laver la mousse obtenue à l'étape c) et la sécher.

7. Procédé selon la revendication 6, dans
20 lequel les monomères styréniques présents dans la phase organique sont des monomères de styrène et de divinylbenzène.

8. Procédé selon la revendication 7, dans
25 lequel le rapport massique des monomères du styrène aux monomères du divinylbenzène est compris entre 5 et 1.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel les monomères
30 styréniques représentent de 50 à 80% en masse de la masse de la phase organique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel l'agent tensio-actif est du monooléate de diglycéryle.

5

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, dans lequel l'agent tensio-actif représente de 13 à 20% en masse de la masse de la phase organique.

10

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, dans lequel l'électrolyte est du sulfate d'aluminium.

15

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, dans lequel l'électrolyte représente de 0,05 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

20

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, dans lequel l'initiateur de polymérisation est du persulfate de sodium.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 14, dans lequel l'initiateur de polymérisation représente de 0,1 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

25

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 15, dans lequel l'eau présente dans

30

la phase aqueuse est de l'eau présentant une résistivité d'environ 18,2 mégaohms.

5 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 16, dans lequel l'étape b) est réalisée en injectant l'émulsion dans un récipient au moyen d'une seringue reliée à un pulseur apte à délivrer une pression supérieure à la pression atmosphérique.

10

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le récipient est un moule ayant la forme et les dimensions de la mousse devant être fabriquée.

15 19. Procédé selon la revendication 17 ou la revendication 18, dans lequel la seringue est munie d'une aiguille présentant un diamètre interne de 150 μm à 1 mm.

20 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 19, dans lequel la polymérisation des monomères est réalisée à une température de l'ordre de 30 à 70°C.

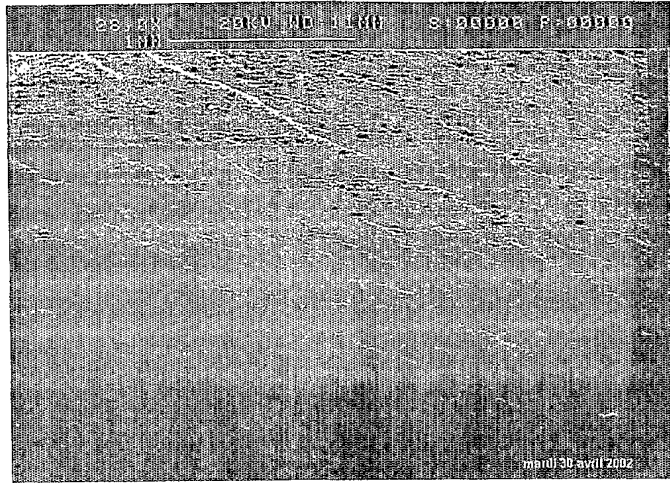
25 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 20, dans lequel le lavage de la mousse comprend une ou plusieurs opérations de trempage de cette mousse dans de l'eau, suivies d'une ou plusieurs opérations de trempage dans un alcool, elles-
30 mêmes suivies d'une ou plusieurs opérations d'extraction par un alcool.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 21, dans lequel la mousse est séchée dans une étuve à une température d'environ 60°C.

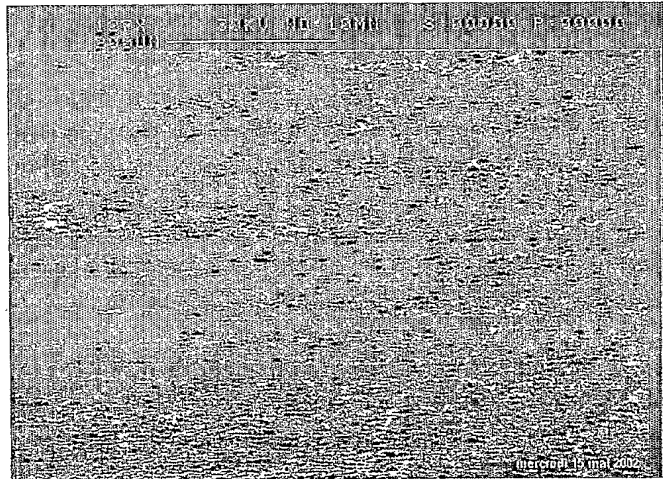
1 / 6

FIG. 1

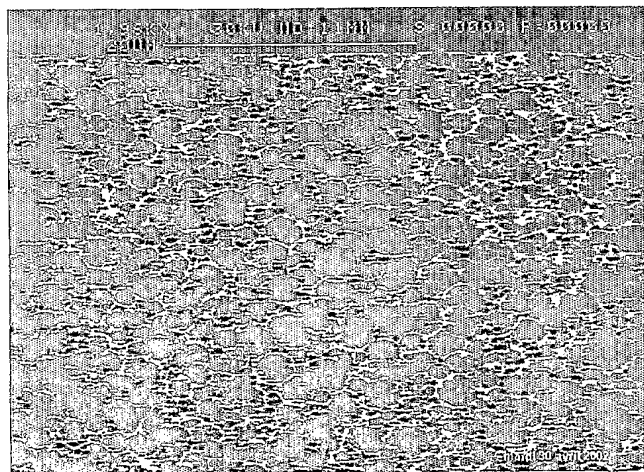
A



B



C



2 / 6

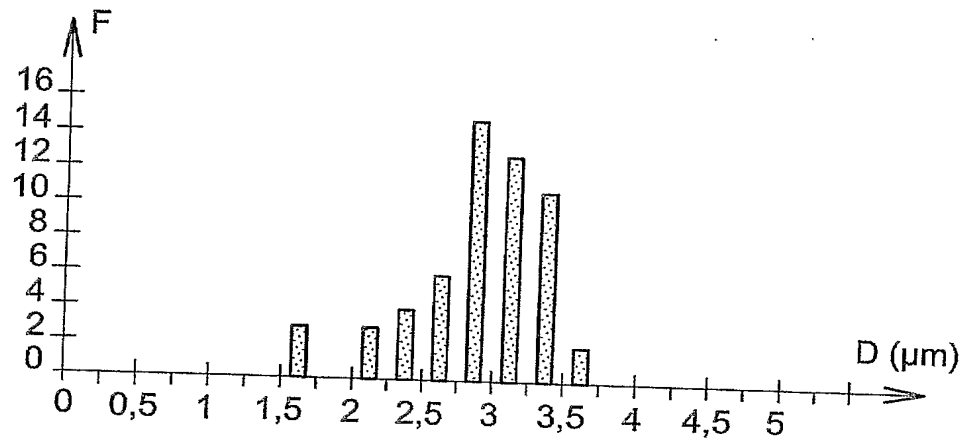


FIG. 2

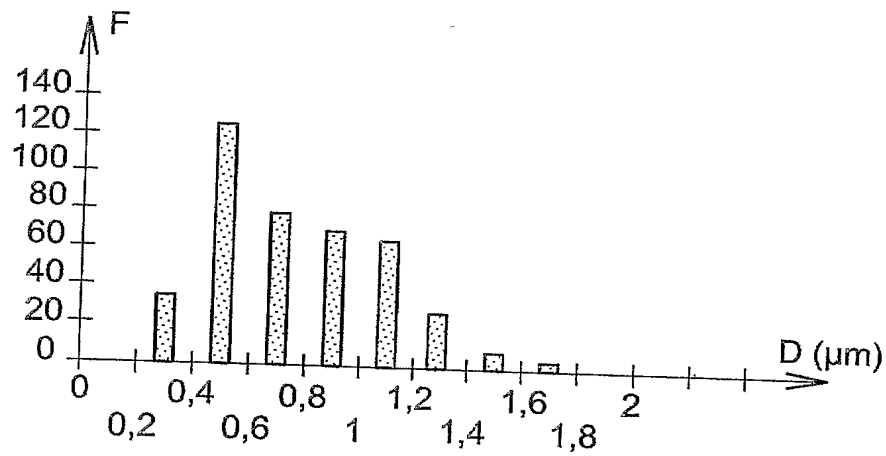
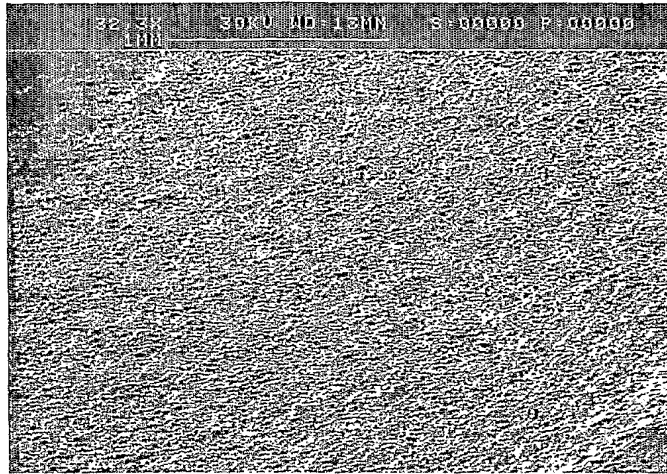


FIG. 3

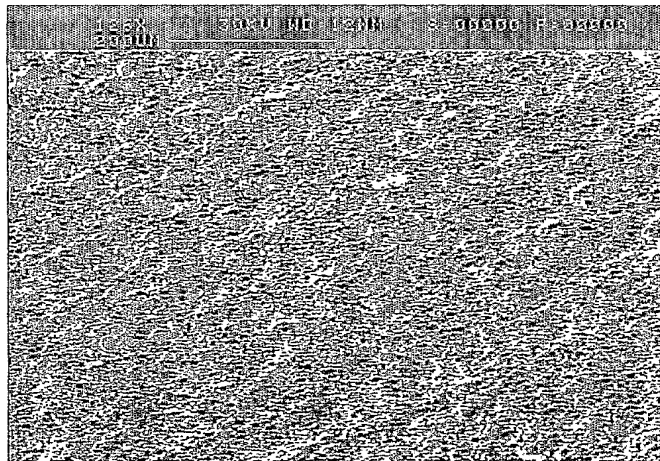
3 / 6

FIG. 4

A



B



C



4 / 6

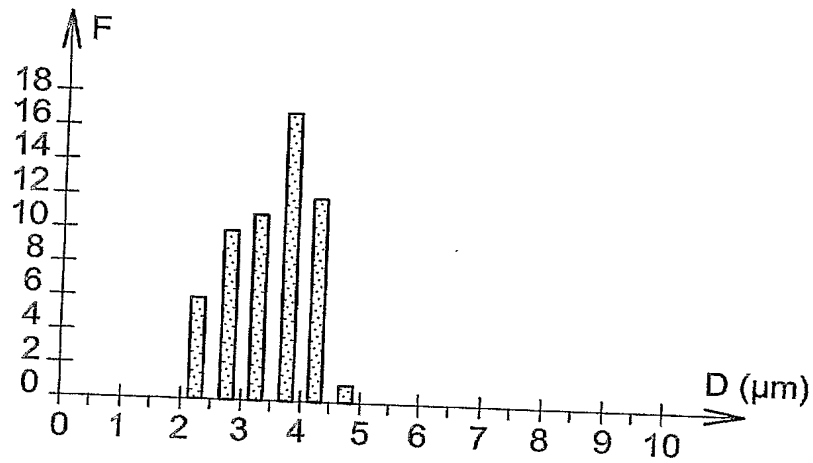


FIG. 5

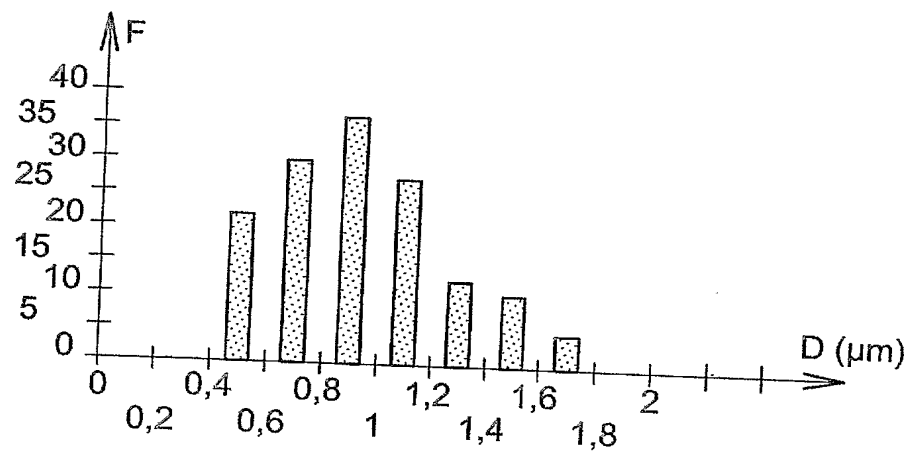
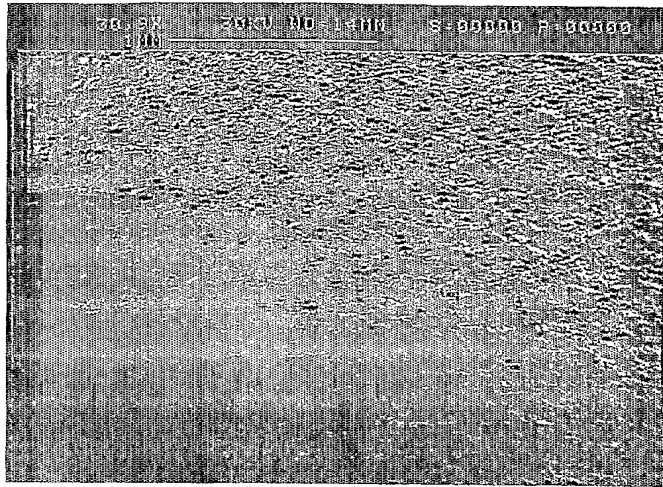


FIG. 6

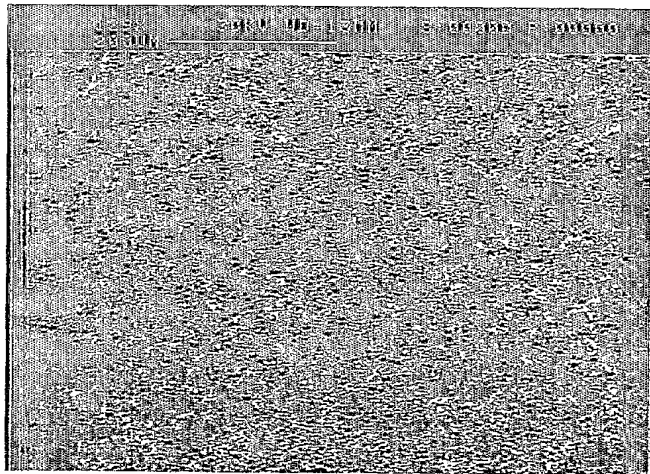
5 / 6

FIG. 7

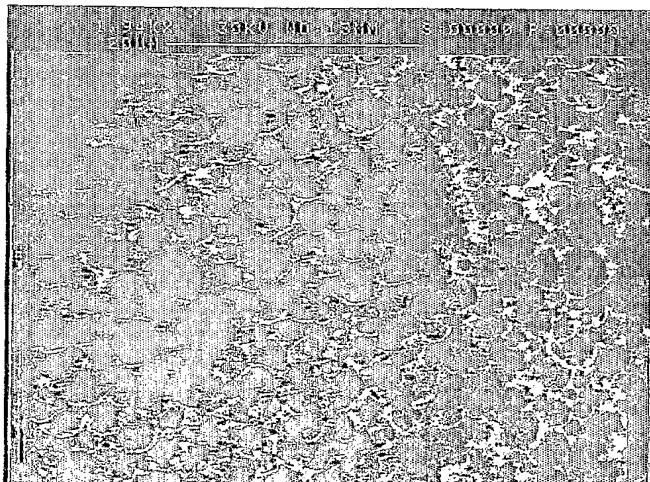
A



B



C



6/6

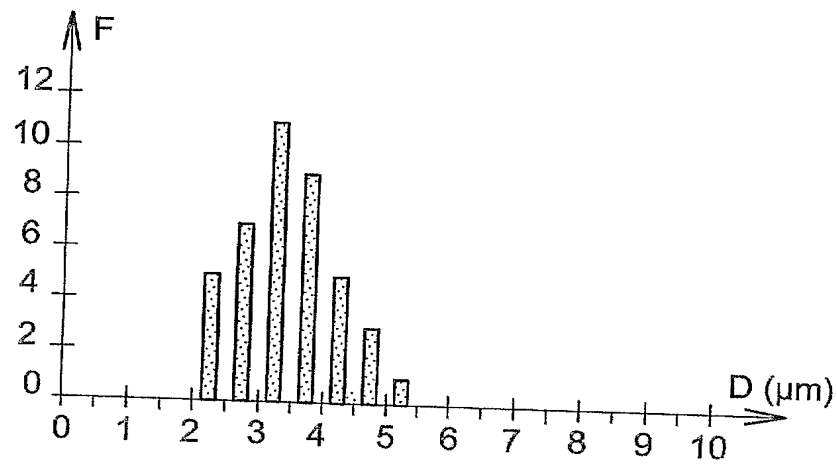


FIG. 8

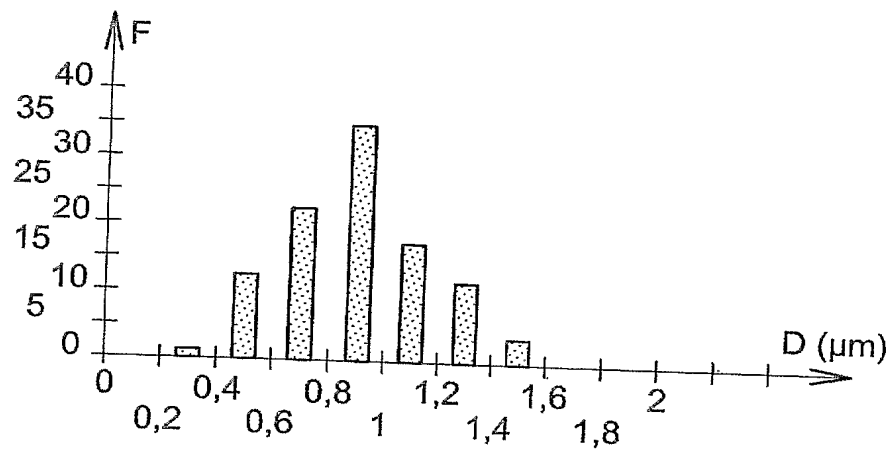


FIG. 9

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	B 14465.3/SL XD121
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03.51136 DU 19.12.2003

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)MOUSSES POLYMERES A CELLULES OUVERTES DE TRES FAIBLE DIAMETRE ET LEUR
PROCEDE DE FABRICATION.**LE(S) DEMANDEUR(S) :**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
31/33 rue de la Fédération
75752 paris 15ème**DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :**

1	Nom	COLLIER
	Prénoms	Rémy
Adresse	Rue	27 Place Bossuet
	Code postal et ville	21000 DIJON
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	VEDRENNE
	Prénoms	Patrick
Adresse	Rue	23 rue Piron
	Code postal et ville	21000 DIJON
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	PEREZ
	Prénoms	Marc
Adresse	Rue	38 rue du Général Bouchu
	Code postal et ville	21120 IS SUR TILLE
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)**DU (DES) DEMANDEUR(S)****OU DU MANDATAIRE**

(Nom et qualité du signataire)

PARIS LE 9 MARS 2004

S. LENOIR

PCT/FR2004/050712

